

## 明 細 書

### 積層型セラミック電子部品及びその製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、例えば積層コンデンサなどの積層型セラミック電子部品及びその製造方法に関し、より詳細には、外部電極が焼結電極層表面に電解めっき層を積層した構造を有する積層型セラミック電子部品及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、積層セラミックコンデンサなどの積層型セラミック電子部品では、導電ペーストの焼き付けにより形成された焼結電極層表面に、複数のめっき層を積層した構造が知られている。例えば、下記の特許文献1に記載の先行技術では、ある程度の厚みを有する焼結電極層の表面に、例えばNiからなる中間電解めっき層が形成され、しかる後、中間電解めっき層上にSnやSn合金からなるめっき層が形成されていた。これは、SnもしくはSn合金からなるめっき層によりはんだ付性を高めるとともに、Niからなる中間電解めっき層により、焼結電極層の酸化やはんだ喰われを防止するためである。
- [0003] ところで、上記中間電解めっき層及び外側のSnめっき層を形成する際に、めっき液が焼結電極層内に浸入すると、積層セラミックコンデンサの様々な特性が低下することが知られている。
- [0004] 特に、内部電極間のセラミック層が薄くされており、かつセラミック層の積層数が増大している高容量の積層セラミックコンデンサでは、Snめっき膜を形成した後に、高温負荷試験における信頼性が低下する問題が生じがちであった。これは、Niからなる中間電解めっき層によって、焼結電極層の表面が十分に被覆されていないためと考えられる。すなわち、Niめっき層の隙間からSnめっきに際してのめっき液が焼結電極のガラス等の酸化物を溶解して焼結電極層内に浸入し、セラミック素体に到達しているためと考えられる。それによって、絶縁抵抗の低下等が生じていた。
- [0005] 他方、この種の外部電極におけるNiめっき層による焼結電極層表面の被覆性を改善し、はんだ付性を高めるために、種々の試みが行われてきている。例えば、下記の

特許文献2では、焼結電極層表面をバレル研磨することにより、焼結電極層を構成するのに用いられていた導電ペースト中のガラスフリット由来の微粉末が焼結電極層表面に付着することを防止している。従って、焼結電極層表面の平滑性が高められるため、外表面に形成される中間電解めっき層による被覆性を高めることができる。

- [0006] また、その他の方法としては、焼結電極層を構成する導電ペーストに含まれているガラスフリットを導電性ガラスフリットに変更する方法も提案されている。さらに、中間電解めっき層であるNiめっき膜の厚みを厚くする方法も提案されていた。

特許文献1: 特開2002-75779号公報

特許文献2: 特開2003-117804号公報

#### 発明の開示

- [0007] しかしながら、特許文献2に記載のようにバレル処理を行って、ガラスフリット由来の微粉末の付着を防止し、焼結電極層表面を平滑化したとしても、焼結電極層表面にNi電解めっき膜及びSnめっき膜を順に形成した場合、やはり、Snに際してのめっき液の浸入により、絶縁抵抗が低下しがちであった。これは、バレル研磨を行い焼結電極層表面を平滑化したとしても、依然として焼結電極層表面に露出しているガラスフリット等の酸化物が存在し、めっき液がこの酸化物を溶解し、ガラスフリットが電極層表面から除かれた部分にピンホールが発生し、該ピンホールからSnめっきに際してのめっき液が浸入することによって考えられる。
- [0008] 他方、ガラスフリットとして導電性ガラスフリットを用いる方法では、導電性ガラスフリットの外部に露出している部分にNi電解めっき膜が一応付着するものの、金属と比較すると導電性が低いため、十分な厚みでNi電解めっき膜は付着しなかった。そのため、やはりSnめっきに際してのめっき液の浸入より高温負荷試験を行った際の絶縁抵抗の低下が生じがちであった。
- [0009] さらに、Niめっき膜の厚みを厚くする方法では、コストが高くつくという問題もあった。しかも、単純にNiめっき膜の厚くしたとしても、上記高温負荷試験における絶縁抵抗の低下を抑制することは困難であった。
- [0010] 本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、焼結電極層表面に中間電解めっき層が形成されており、さらに中間電解めっき層の外表面にめっき層が形成され

ている構造を有する外部電極を備える積層型セラミック電子部品であって、中間電解めっき層によって、焼結電極層の外表面が十分に被覆されており、従って、中間電解めっき層の外側に形成されるめっき層のめっきに際してのめっき液の浸入による絶縁抵抗などの特性の低下が生じがたい、信頼性に優れた積層型セラミック電子部品及びその製造方法を提供することにある。

- [0011] 本発明に係る積層型セラミック電子部品は、内部電極を有する積層型セラミック素子と、積層型セラミック素子の両端面に形成された第1、第2の外部電極とを備え、前記各外部電極は、積層セラミック素子表面に形成されており、かつ酸化物を含む焼結電極層と、該焼結電極層の表面に形成された中間電解めっき層と、中間電解めっき層の表面に形成されためっき層とを含み、焼結電極層の表面の一部に前記酸化物が存在する積層型セラミック電子部品において、焼結電極層の表面に露出している前記酸化物の少なくとも露出表面部分に、該露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる金属が存在していることを特徴とする。
- [0012] 本発明に係る積層型セラミック電子部品のある特定の局面では、前記酸化物の露出表面部分と前記中間電解めっき層との間に存在している前記金属は、該酸化物より硬度の低い金属である。
- [0013] 本発明に係る積層型セラミック電子部品の他の特定の局面では、酸化物の露出表面部分と中間電解めっき層との間に存在している前記金属は、中間電解めっき層を構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属である。
- [0014] 好ましくは、上記中間電解めっき層は、Niめっき層により形成される。
- [0015] 本発明に係る積層型セラミック電子部品のさらに他の特定の局面では、酸化物の露出表面部分と中間電解めっき層との間に存在している前記金属は、SnまたはSn合金である。
- [0016] 本発明に係る積層型セラミック電子部品の製造方法は、端面に引き出された内部電極を有する積層型セラミック素子と、積層型セラミック素子の両端面に形成された第1、第2の外部電極を有する積層型セラミック電子部品の製造方法において、酸化物を含む導電ペーストを積層型セラミック素子に付着させて熱処理することにより焼結電極層を形成する工程と、焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露

出表面部分に、酸化物の該露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる金属を付着させる工程と、酸化物の露出表面部分の前記金属表面を含む焼結電極表面上に電解めっきにより中間電解めっき層を形成する工程と、中間電解めっき層の外表面にめっき層を形成する工程とを備えることを特徴とする。

[0017] 本発明に係る製造方法のある特定の局面では、焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に該酸化物の露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる前記金属を付着させる工程において、酸化物の露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる該金属で被覆されたメディアから、該金属が酸化物の露出表面部分に移動されて、酸化物露出表面部分に付着される。

[0018] 本発明に係る製造方法のさらに他の特定の局面では、焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に酸化物の露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる前記金属を付着させる工程において、容器に少なくとも前記酸化物より硬度の低い前記金属で被覆されたメディアと焼結電極層が形成された積層型セラミック素子とを投入し、攪拌することにより、メディア表面の前記金属が酸化物表面に付着される。

[0019] 本発明に係る製造方法のさらに別の特定の局面では、焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に前記金属を付着させる工程において、電解めっき装置に、中間電解めっき層を構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属で被覆されたメディアと焼結電極層が形成された積層型セラミック素子を投入し、メディア表面の金属を溶解させて前記酸化物の露出表面部分に析出させることにより付着させる。

[0020] 本発明に係る製造方法において、好ましくは、中間電解めっき層は、Niめっき層により形成される。

[0021] 本発明に係る製造方法のさらに他の特定の局面では、酸化物の露出表面部分に付着される前記金属は、SnまたはSn合金である。

[0022] 本発明に係る積層型セラミック電子部品では、焼結電極層に含まれている酸化物が該焼結電極層表面に露出している露出表面部分に、該露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる金属が存在している。すなわち、焼結電極層表面にお

いて酸化物が露出している露出表面部分が該金属により覆われている。従って、上記金属と、酸化物が露出している部分以外の導電性部分とが外表面に表われているため、中間電解めっき層を電解めっきにより形成した場合、中間電解めっき層が焼結電極層の外表面を連続的に十分な厚みで被覆する。そのため、中間電解めっき層の外側にめっき層をさらに形成したとしても、めっき液の焼結電極層内への浸入が抑制され、高温負荷試験における絶縁抵抗の低下等が生じ難い、信頼性に優れ、かつ所望とする性能を発現する積層型セラミック電子部品を提供することが可能となる。

- [0023] 上記金属が、酸化物よりも硬度が低い金属である場合には、攪拌などにより該金属を酸化物露出表面部分に物理的に容易に付着させることができる。
- [0024] 上記金属が、中間電解めっき層を構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属である場合には、中間電解めっき層の形成前に弱い電解処理を施すことにより、上記金属を酸化物の露出表面部分に析出させて付着させることができる。従って、中間電解めっき層の形成に必要なめっき装置を用いて、上記金属を酸化物の露出表面部分に付着させる工程も行うことができる。
- [0025] 中間電解めっき層がNiめっき層である場合には、外側のめっき層として、はんだ付性に優れたSnやSn合金からなるめっき層を形成したとしても、焼結電極層がNiめっき層で被覆されているため、焼結電極層の酸化が生じ難い。
- [0026] 酸化物の露出表面部分と中間電解めっき層との間に存在している上記金属がSnまたはSn合金である場合には、SnがNiよりもイオン化傾向が小さいため、Snで被覆されたメディアやSnからなるメディアをめっき浴に投入しておけば、中間電解めっき層の形成に先立ち弱い電解処理を施すだけで、Snを析出させて酸化物の露出表面部分に付着させることができる。
- [0027] 本発明に係る積層型セラミック電子部品の製造方法では、中間電解めっき層の形成に際し、焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に、酸化物の該露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる金属が付着される。従って、上記金属を付着させた後に、中間電解めっき層を形成した場合、中間電解めっき層が確実に焼結電極層の外表面を被覆することとなる。従って、本発明の積層型セラミック電子部品、すなわち高温負荷試験における絶縁抵抗の低下などが

生じ難い、信頼性に優れた積層型セラミック電子部品を提供することが可能となる。

[0028] 本発明に係る製造方法において、上記核となる金属を付着させる工程が、該金属で被覆されたメディアから、該金属が酸化物の露出表面部分に露出されて付着される場合には、上記メディアと中間電解めっき層形成前の積層型セラミック素子とを攪拌することにより、上記金属を酸化物露出表面部分に容易に付着させることができる。

[0029] また、容器に、酸化物よりも硬度の低い酸化物で被覆されたメディアと、焼結電極層が形成された積層型セラミック素子とを投入し、攪拌した場合には、メディア表面の金属の硬度が酸化物よりも低いため、攪拌により金属が酸化物の露出表面部分に容易にかつ確実に付着される。

電解めっき装置に、中間電解めっき層を構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属で被覆されたメディアと、焼結電極層が形成された積層型セラミック素子とを投入し、メディア表面の金属を溶解させて酸化物の露出表面部分に析出させることにより上記金属を酸化物露出表面部分に付着させる場合には、電解めっき装置を用いて上記金属を酸化物の露出表面部分に付着させることができる。従って、電解めっき装置をそのまま用い、次の工程である中間電解めっき層の形成を行うことができる。よって、別途新たな製造装置を用意することなく、本発明に従って信頼性に優れた積層型セラミック電子部品を効率よく製造することができる。

[0030] 中間電解めっき層がNiめっき層である場合には、該中間電解めっき層により焼結電極層が被覆された場合、焼結電極層の酸化を確実に防止することができる。

[0031] 酸化物の露出表面部分に付着される上記金属が、SnまたはSn合金である場合には、SnがNiよりもイオン化傾向が小さいため、Snで被覆されたメディアやSnからなるメディアをめっき浴に投入しておけば、中間電解めっき層の形成に先立ち弱い電解処理を施すだけで、Snを析出させて酸化物の露出表面部分に付着させることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0032] [図1]図1は(a)及び(b)は、本発明の一実施形態に係る積層型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサの正面断面図及び外部電極の要部を示す部分拡大

切欠正面断面図である。

[図2]図2は比較例として付着させるための前処理工程が行われずに、Niからなる中間電解めっき層が形成された後の電極表面部分を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図3]図3は本発明の実施例としての実験例において前処理工程において酸化物表面に金属が付着された後中間電解めっき層が形成された後の電極表面の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

### 符号の説明

- [0033] 1…積層セラミックコンデンサ  
2, 3…内部電極  
4…セラミック焼結体  
4a, 4b…端面  
5, 6…外部電極  
5a, 6a…焼結電極層  
5b, 6b…中間電解めっき層  
5c, 6c…めっき層  
7…酸化物  
7a…露出表面部分

### 発明を実施するための最良の形態

[0034] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態及び実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。

[0035] 図1(a)及び(b)は、本発明の一実施形態に係る積層型セラミック電子部品の正面断面図及び外部電極の要部を拡大して示す部分切欠正面断面図である。本実施形態の積層型セラミック電子部品は、積層セラミックコンデンサ1である。積層セラミックコンデンサ1は、積層型セラミック素子として、複数の内部電極2, 3がセラミック層を介して重なり合うように配置されているセラミック焼結体4を有する。複数の内部電極2は、セラミック焼結体4の一方の端面4aに引き出されている。また、複数の内部電極3は、セラミック焼結体4の他方端面4bに引き出されている。端面4a, 4bを覆うように、

第1, 第2の外部電極5, 6が形成されている。第1, 第2の外部電極5, 6は、それぞれ、セラミック焼結体4の端面4a, 4bに、すなわちセラミック素子表面に形成された焼結電極層5a, 6aを有する。焼結電極層5a, 6aは、ガラスフリットなどの酸化物を含む導電ペーストを焼き付けることにより形成されている。

[0036] 焼結電極層5a, 6aの表面には、中間電解めっき層5b, 6bが電解めっき法により形成されている。本実施形態では、中間電解めっき層5b, 6bは、Niを電解めっきすることにより形成されている。

[0037] 中間電解めっき層5b, 6bの外側表面には、めっき層5c, 6cが形成されている。めっき層5c, 6cは、本実施形態では、Snを電解めっきすることにより形成されている。Snからなるめっき層5c, 6cは、はんだ付性を高めるために設けられている。また、中間電解めっき層5b, 6bは、Niからなり、内側の焼結電極層5a, 6aの酸化を防止するとともに、Snめっきに際してのめっき液の焼結電極層5a, 6aへの浸入を防止するために設けられている。

[0038] ところで、この種の外部電極では、外側のSnからなるめっき層を電解めっきにより形成するに際し、中間電解めっき層による焼結電極層の被覆が十分でないという問題があった。

[0039] これに対して、本実施形態の積層セラミックコンデンサ1では、このような問題を解決するために、図1(b)に外部電極5の要部を拡大して示すように、焼結電極層5a中の酸化物7の焼結電極層5aの表面に露出している露出表面部分7aを覆うように、金属8が付着されている。

[0040] 焼結電極層5aは、 $\text{SiO}_2$ などの酸化物からなるガラスフリットと、AgやCuなどの導電性粉末とを含む導電ペーストを焼き付けることにより形成されている。このようにして形成された焼結電極層5aには、酸化物7が含有されている。そして、いくつかの酸化物粒子が、図1(b)に示されているように、焼結電極層5aの外表面に少なくとも一部が露出するように分散されている。上記酸化物7は、 $\text{SiO}_2$ などの絶縁性材料からなる。従って、焼結電極層5aの外表面では、上記酸化物7の露出表面部分7aが絶縁性または導電性が低いため、焼結電極層5の外表面の一部が部分的に絶縁性または導電性が低くなっている。



- [0041] よって、上記焼結電極層5上に、Niを電解めっきし、中間電解めっき層5bを形成したとしても、上記酸化物7の露出表面部分7aには、Niめっき膜が十分に付着し難い。
- [0042] ところが、本実施形態の積層セラミックコンデンサ1では、上記金属8が酸化物7の露出表面部分7aの一部を被覆するように付着されている。従って、Niを電解めっきする際に、金属8を核としてNiが析出する。焼結電極層5の導電性表面部分と、酸化物7の露出表面部分7a上の金属8を覆うように、Niが電解めっきにより確実に付着され、被覆性の良好な中間電解めっき層5bが形成される。
- [0043] よって、はんだ付性を高めるためのSnめっき膜からなるめっき層5cを電解めっきなどの湿式めっき法により形成したとしても、中間電解めっき層5bにより焼結電極層5aの外表面が確実に被覆されているため、めっき液の焼結電極層5aへの浸入が生じ難い。よって、高温負荷試験における絶縁抵抗の低下などが生じ難い、信頼性に優れた積層セラミックコンデンサ1を提供することができる。
- [0044] なお、焼結電極層5a, 6aとしては、適宜の導電性粉末と、絶縁性の酸化物粒子とを含む導電性ペーストを焼き付けることにより形成されたものである限り特に限定されない。また、上記金属8についても、酸化物7の露出表面部分7aを被覆するように付着される限り特に限定されない。
- [0045] もっとも、好ましくは、金属8は、中間電解めっき層5bを構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属により構成される。例えば、中間電解めっき層5bがNiからなる場合、Niよりもイオン化傾向が小さい、Sn、Cu、Ag、Au、Pt、もしくはこれらを主成分とする合金が挙げられる。
- [0046] 中間電解めっき層を構成している金属よりもイオン化傾向が小さい金属を上記金属8として用いることにより、中間電解めっき層の電解めっきの前に、同じめっき浴中に上記金属8として用いる金属が被覆されたメディアや該金属からなるメディアなどを投入しておき、電解めっきよりも弱い電解処理を施すことにより、めっき浴中に存在していた上記金属8の金属イオンを析出させることができ、それによって酸化物の露出表面部分に金属8を付着させることができる。従って、中間電解めっき層に必要なめっき装置をそのまま利用して金属8を酸化物7の露出表面部分7aに付着させることがで

きる。上記のように、めっき浴中に該金属8を構成する金属イオンを存在させておけば、中間電解めっきに先立って弱い電解処理を施すだけで、該金属を析出させて酸化物の露出表面部分7aに付着させることができる。

[0047] また、好ましくは、上記金属8は、酸化物7よりも硬度が低い金属により構成される。酸化物7より金属8の硬度を低くすることにより、例えば、上記金属8が被覆されたメディアと、焼結電極層5a, 6aが形成されている積層セラミックコンデンサ1とをバレル研磨などにより攪拌することにより、金属8が削りとられて、焼結電極層5の表面の酸化物7の露出表面部分7aに金属8を物理的に付着させることができる。また、めっき装置においても、同様に、電解処理を施す前に攪拌することで、メディア表面の金属を、焼結電極層表面の酸化物表面に物理的に付着させることができる。

[0048] また、中間電解めっき層5b, 6bを構成する金属材料についても、特に限定されないが、本発明では、好ましくは、焼結電極層5a, 6aの酸化を防止し、外側からのめっき液の浸入を確実に防止し得るため、Niが用いられる。

[0049] 上記金属8としては、Niよりもイオン化傾向が小さい金属であるSn、Cu、Ag、Au、Pb等の金属または合金が挙げられる。このように中間電解めっき層5b, 6bを構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属または合金の場合、中間電解めっき層5b, 6bを形成する際に、中間電解めっき層の形成に先立ち弱電解処理を施せば、めっき液中のイオン化傾向が小さい金属が中間電解めっき層を形成する金属よりも先に析出し、焼結電極層の一部及び酸化物の露出表面に付着させることができる。

[0050] また、上記金属8としては、酸化物よりも硬度の低い金属である、Sn、Cu、Ag、Au、Zn、Bi、Pb等の金属または合金が挙げられる。このように中間電解めっき層5b, 6bを構成する金属よりも硬度の低い金属または合金の場合、バレル研磨やめっき前の攪拌の際に中間電解めっき層の形成に先立ち、ガラスフリット等の酸化物が削り取ることにより、酸化物の露出表面に付着させることができる。

[0051] なお、上記金属のうち、Cuは酸化し易く、Ag、Au等は比較的高価であるため、Niよりもイオン化傾向が小さく、硬度の低い金属として、SnまたはSn合金が好ましい。

[0052] 次に、上記積層セラミックコンデンサ1の製造方法の具体的な例につき説明する。

[0053] 積層セラミックコンデンサ1を得るに際しては、公知の方法に従って、内部電極2, 3

を有するセラミック焼結体4を用意する。次に、セラミック焼結体4の端面4a, 4bに導電ペーストを塗布し、焼き付けることにより焼結電極層5a, 6bを形成する。

[0054] 焼結電極層5a, 6aにおいては、上記酸化物7が含有されており、酸化物7の一部が焼結電極層5a, 6aの外表面に露出している。すなわち、図1(b)に示した露出表面部分7aが存在する。

[0055] そこで、次に、焼結電極層5a, 6aが形成された積層セラミックコンデンサ1の位置における酸化物7の露出表面部分7aの少なくとも一部を被覆するように、金属8を付着させる。この金属8を酸化物7の露出表面部分7aに付着させるには、例えば、金属8と同じ金属材料で構成されたメディアまたは金属8と同じ金属材料で被覆された球状のスチールボール等のメディアと、積層セラミックコンデンサ1とを容器に投入し、攪拌することにより行い得る。また、回転バレルめっき装置のバレル内に上記メディアと積層セラミックコンデンサ1とを投入し、上述のように弱い電解処理を施すことにより、金属8を酸化物7の露出表面部分7aに付着させることもできる。バレルめっき装置を用い、かつ弱い電解処理により金属8を付着させる方法では、金属8の付着に新たな装置を必要としない。また、金属8を付着させた後、直ちに該バレルを用い、中間電解めっき装置5a, 6bの電解めっきを行うことができ、積層セラミックコンデンサ1の生産性を高めることができる。

[0056] もっとも、金属8を酸化物7の露出表面部分7aに付着させる方法については、これらの方法に限定されず、金属8を溶射する方法などの適宜の方法を用いることができる。

[0057] 次に、第1の実験例につき説明する。

[0058] 長さ2.0mm×幅1.2mm×高さ1.2mmのセラミック焼結体4を用い、静電容量が10 $\mu$ F、定格電圧が6.3V、さらに温度特性がB特性である仕様の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0059] BaTiO<sub>3</sub>系セラミックスからなるセラミック焼結体4であって、300層の内部電極が積層されている上記寸法のセラミック焼結体4を用意し、導電性粉末としてCu、酸化物としてホウケイ酸ガラスを含む導電ペーストを塗布し、焼き付けることにより、焼結電極層5a, 6aを形成した。焼結電極層5a, 6aの端面4a, 4b上における厚みは50 $\mu$ mで

あった。また、上記酸化物の粒径は2〜3  $\mu\text{m}$ である。

[0060] 上記のようにして得られた焼結電極層5a, 6aの表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、部分的に酸化物粒子が露出していることが認められた。

[0061] 次に、上記焼結電極層5a, 6aが形成された5万個のチップと、下記の第1のメディア、第2のメディアまたは第3のメディアを20万個とをバレルに投入し、Niからなる中間電解めっき層の形成を行った。

[0062] なお、第1のメディア〜第3のメディアの詳細は、以下の通りである。

[0063] 第1のメディア…直径1.6mmのスチールボール

第2のメディア…直径1.6mmのスチールボールであって、表面にSn膜が10  $\mu\text{m}$ の厚みとなるようにめっきされている。

第3のメディア…直径1.6mmのSnからなるボール

[0064] もっとも、めっき前処理として、チップとメディアとをバレルに投入した後、5〜30rpmの回転速度でバレルを10〜30分間水中で攪拌する金属付着処理を行った後に、Niめっき浴に該バレルを浸漬し、30Aの電流を通電し、60分の時間の条件でNiの電解めっきを行った。また、下記の表1に示すように、上記めっき前処理である金属付着処理を実施せずに、中間電解めっき層の形成を行った場合を比較例とした。

[0065] 上記のようにして中間電解めっき層を形成した後、15Aの電流を通電し60分の時間の条件でSnを電解めっきし、めっき層5c, 6cを形成した。

[0066] 下記の表1に示すように、上記金属8を付着させる金属付着処理におけるバレルの回転速度及び回転時間を種々変化させ、種々の積層セラミックコンデンサを得た。このようにして得られた各積層セラミックコンデンサについて、以下の要領で高温負荷試験を行った。

[0067] 高温負荷試験…105℃の温度で、直流10Vの電圧を積層セラミックコンデンサ1に1000時間通電した。1000時間経過後に、絶縁抵抗が100M $\Omega$ を下回った場合に不良品とした。なお、初期絶縁抵抗は、設計値1000M $\Omega$ であった。

[0068] 上記各積層セラミックコンデンサ100当たりの高温負荷試験における不良品割合を下記の表1に示す。

[0069] [表1]

メディア	金属付着処理		高温負荷不良数 (ヶ/100ヶ)
	バレル回転速度 (rpm)	時間 (分)	
比較例	なし	—	12
①	30	10	15
①	30	20	9
①	30	30	13
②	5	10	11
②	5	20	3
②	5	30	0
②	10	10	5
②	10	20	0
②	10	30	0
②	20	10	0
②	20	20	0
②	20	30	0
②	30	10	0
②	30	20	0
②	30	30	0
③	5	10	18
③	5	20	2
③	5	30	0
③	10	10	6
③	10	20	0
③	10	30	0
③	20	10	0
③	20	20	0
③	20	30	0
③	30	10	0
③	30	20	0
③	30	30	0

①、②、③は、それぞれ、第1、第2、第3のメディアであることを示す。

表1から明らかなように、めっき前処理工程としての金属付着処理を実施しなかった比較例では、高温負荷試験における不良数の割合が高かった。また、第1のメディア、すなわち直径1.6mmのスチールボールを用いた場合には、金属が酸化物表面に付着しなかったためか、高温負荷試験における不良が多かった。

[0070] これに対して、Snが被覆されたスチールボールである第2のメディアを用いた場合には、バレルの回転数及び回転時間を十分な大きさとすることにより、高温負荷試験における不良数の発生を0とし得ることがわかる。同様に、Snからなる第3のメディアを用いた場合においても、バレル回転数及びバレル回転時間を十分な大きさとすれば、高温負荷試験による不良数を0とし得ることがわかる。これは、Snが被覆された第2のメディアや、Snからなる第3のメディアを用いた場合、Snが焼結電極層5a、6aの

表面において酸化物7が露出している露出表面部分7aが、Snの付着により確実に被覆され、従って中間電解めっき層を構成するNiめっき膜が該酸化物7の露出表面部分7aに付着している金属8上にも確実に付着し、被覆性の良好な中間電解めっき層5b, 6bが形成されたことによると考えられる。特に、表1から明らかなように、第1のメディアや第3のメディアを行った場合、バレル回転速度(rpm)とバレル回転時間(分)の積が150以上の場合、高温負荷試験における不良数を皆無とし得ることがわかる。従って、好ましくは、バレル回転速度(rpm)と回転時間(分)の積を150以上とすることが望ましい。

[0071] 図2は、上記前処理工程を実施しなかった比較例1における中間電解めっき層としてのNiめっき膜を形成した後の電極表面の走査型電子顕微鏡写真であり、図3は、第3のメディアを用いて5rpm×30分の条件で前処理工程が行われた後、中間電解めっき層としてのNiめっき膜が形成された場合の中間電解めっき層表面の走査型電子顕微鏡写真である。図2と図3とを比較すれば明らかなように、図2では、Niめっき膜を示す白い部分中に、ガラスフリットによると思われる黒い部分がかなり見られるのに対し、図3では、このようなガラスフリットに由来する黒い部分はほとんど存在しないことがわかる。

[0072] 従って、上記前処理工程の実施により、Niからなる中間電解めっき層を焼結電極層を確実に被覆し得るように形成し得ることがわかる。

[0073] 次に、第2の実験例につき説明する。

[0074] 第1の実験例で用意したのと同様のセラミック焼結体を用意した。このセラミック焼結体5万個を、直径1.6mmのスチールボールからなるメディア20万個とともに回転バレル(回転速度は10rpm)内に投入し、先ず、Niからなる中間電解めっき層を形成するに先立ち、めっきの直前に、3A、6A、9Aまたは12Aの電流を1分、3分、5分または7分Ni浴中で浸漬した状態でバレルを回転しつつ通電し、前処理を行った。この前処理は、Niめっきよりも弱い電流を通電し、比較的短時間で行われる弱電解処理であり、これによってメディアからめっき浴に溶解していたSn成分が焼結電極層表面に析出すると考えられる。

[0075] 次に、上記前処理に引き続いて、通電される電流の強度30Aとし、60分間通電し、

Niからなる中間電解めっき層を形成し、引き続いてSnめっき浴中にバレルを浸漬し、15Aの電流を60分通電し、Snめっき膜を形成した。

[0076] このように得られた各積層セラミックコンデンサについて、第1の実験例と同様に高温負荷試験を行い、100個の積層セラミックコンデンサ当たりの不良数を求めた。結果を下記の表2に示す。なお、表2の電流値とは、上記Niめっき膜の形成に先立って行われた前処理としての弱電解処理時に通電される電流の大きさであり、通電時間は同じく弱電解処理に際しての通電時間である。

[0077] [表2]

弱電解処理条件		
電流値 (A)	通電時間 (分)	高温負荷不良数 (ヶ/100ヶ)
0	—	12
3	1	8
3	3	5
3	5	0
3	7	0
6	1	3
6	3	2
6	5	0
6	7	0
9	1	5
9	3	3
9	5	4
9	7	2
12	1	8
12	3	7
12	5	5
12	7	7

表2から明らかなように、弱電解処理を行わなかった場合、すなわち表2の電流値が0の場合である従来例に比べ、前記弱電解処理を施すことにより、得られた積層セラミックコンデンサの信頼性が高められていることがわかる。特に、弱電解処理に際しての6A以下であり、すなわちNiめっき膜を形成する際の電流値の1/5以下の弱い条件で弱電解を行った場合に、高温負荷試験における不良数が著しく少なくなり、効果が大きいことがわかる。

[0078] 上記のように、Niめっき浴に浸漬し、弱い電流を比較的短時間通電する弱電解処

理により高温負荷信頼性が高められるのは、メディア中のSn成分がバイポーラ現象により溶解し、焼結電極層表面に析出し、酸化物の露出表面部分に付着することによると考えられる。実験例2からも明らかなように、上記酸化物の露出表面部分に金属を付着させる方法は、弱電解処理により行ってもよい。

[0079] また、上記弱電解処理に際し、SnイオンはNiとのイオン化傾向の差により化学的に析出する。従って、非導電性のガラスフリット、すなわち酸化物表面にも析出し、確実に非導電性または導電性の低い酸化物の露出表面部分に付着する。従って、次に行われるNiのめっきに際し、該析出したSn表面にNiめっき膜が連続的に緻密に成膜される。従って、Niからなる中間電解めっき層による被覆性を効果的に高めることができ、その後に行われるSnめっきに際してのめっき液の内部への浸入が確実に抑制される。なお、上記弱電解処理に際しての通電される電流の大きさが大きくなると効果が小さくなるのは、Snイオンが析出する前に、Niの析出が優先されるためと考えられる。

[0080] 上述した第1, 第2の実験例では、積層セラミックコンデンサにつき説明したが、本発明は、両端面に外部電極が形成される様々な積層型セラミック電子部品に一般的に適用することができる。

[0081] また、本発明に係る積層型セラミック電子部品においては、積層型セラミック素子は、少なくとも1つの内部電極を有するものであればよく、必ずしも複数の内部電極を有するものでなくともよい。



## 請求の範囲

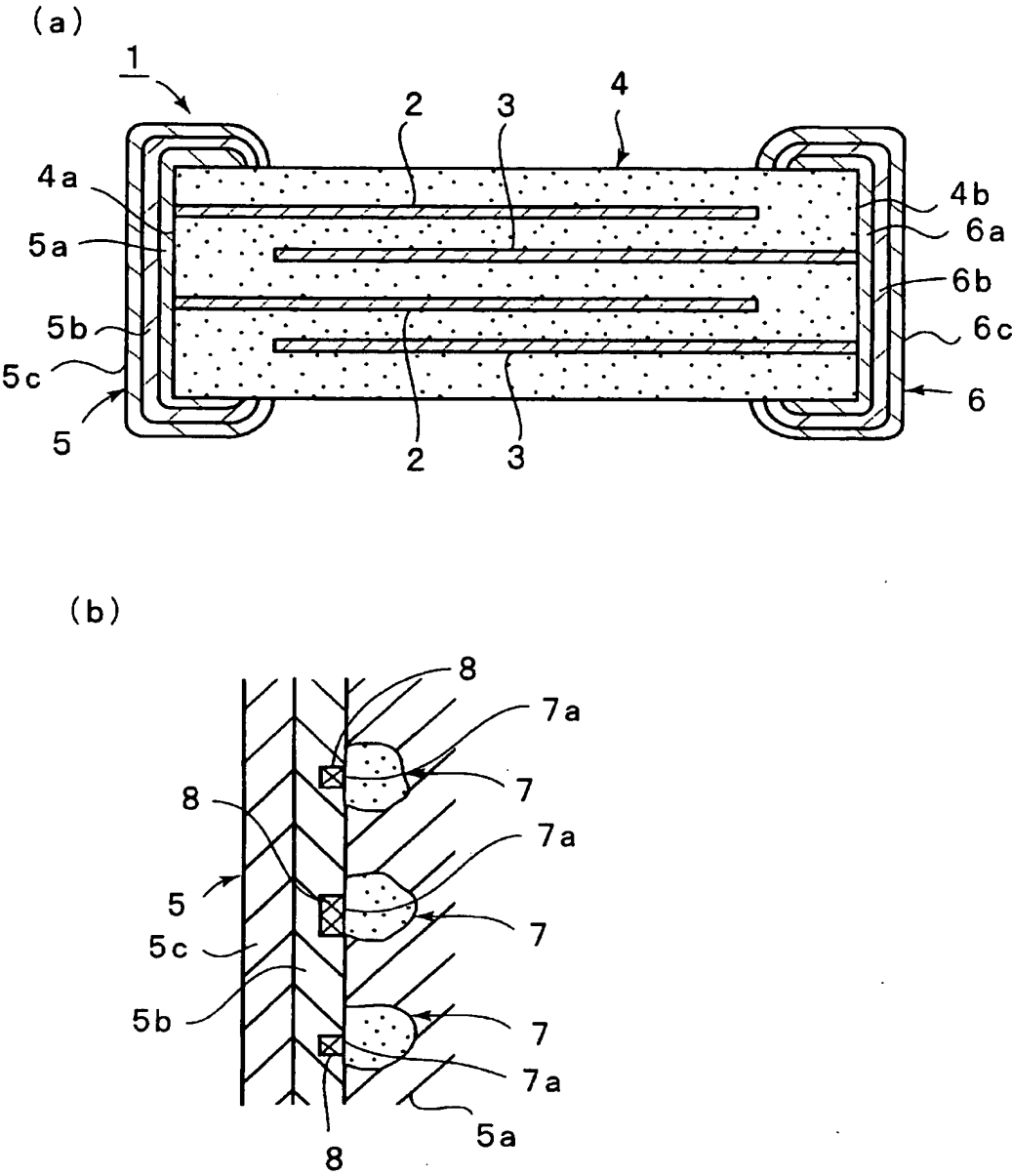
- [1] 内部電極を有する積層型セラミック素子と、積層型セラミック素子の両端面に形成された第1, 第2の外部電極とを備え、
- 前記各外部電極は、積層セラミック素子表面に形成されており、かつ酸化物を含む焼結電極層と、該焼結電極層の表面に形成された中間電解めっき層と、中間電解めっき層の表面に形成されためっき層とを含み、焼結電極層の表面の一部に前記酸化物が存在する積層型セラミック電子部品において、
- 焼結電極層の表面に露出している前記酸化物の少なくとも露出表面部分に、該露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる金属が存在していることを特徴とする積層型セラミック電子部品。
- [2] 前記酸化物の露出表面部分と前記中間電解めっき層との間に存在している前記金属が、該酸化物より硬度の低い金属である、請求項1に記載の積層型セラミック電子部品。
- [3] 酸化物の露出表面部分と中間電解めっき層との間に存在している前記金属が、中間電解めっき層を構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属である、請求項1または2に記載の積層型セラミック電子部品。
- [4] 中間電解めっき層がNiめっき層である、請求項1または2に記載の積層型セラミック電子部品。
- [5] 酸化物の露出表面部分と中間電解めっき層との間に存在している前記金属が、SnまたはSn合金である、請求項1または2に記載の積層型セラミック電子部品。
- [6] 端面に引き出された内部電極を有する積層型セラミック素子と、積層型セラミック素子の両端面に形成された第1, 第2の外部電極を有する積層型セラミック電子部品の製造方法において、
- 酸化物を含む導電ペーストを積層型セラミック素子に付着させて熱処理することにより焼結電極層を形成する工程と、
- 焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に、酸化物の該露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる金属を付着させる工程と、
- 酸化物の露出表面部分の前記金属表面を含む焼結電極表面上に電解めっきによ

り中間電解めっき層を形成する工程と、

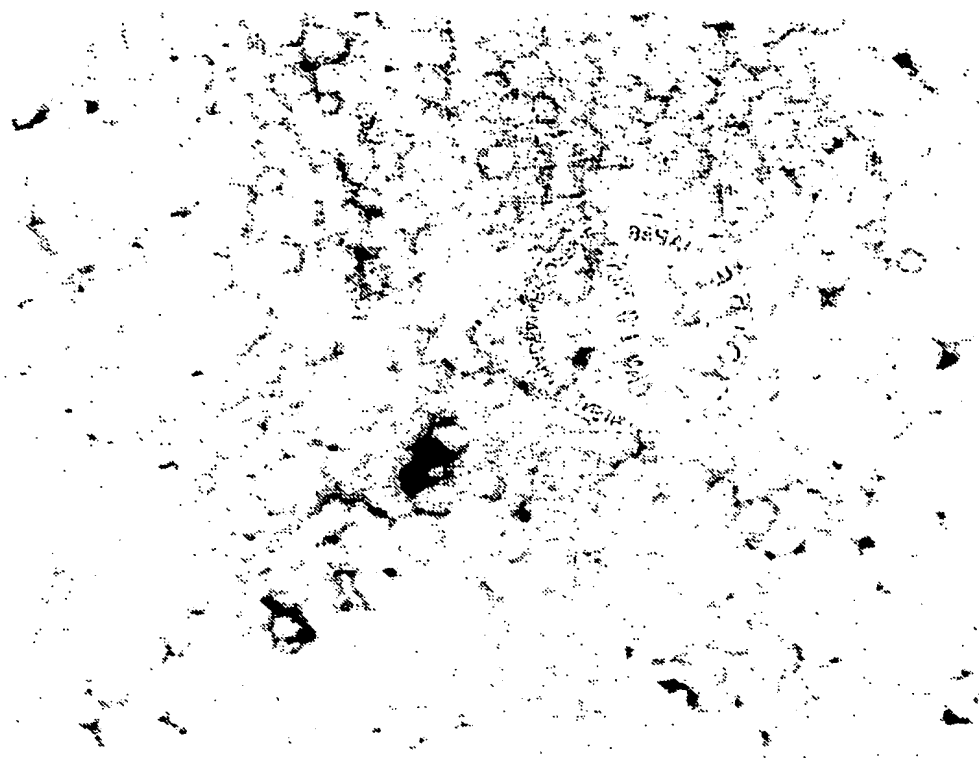
中間電解めっき層の外表面にめっき層を形成する工程とを備えることを特徴とする積層型セラミック電子部品の製造方法。

- [7] 焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に該酸化物の露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる前記金属を付着させる工程において、酸化物の露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる該金属で被覆されたメディアから、該金属が酸化物の露出表面部分に移動されて、酸化物露出表面部分に付着される、請求項6に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。
- [8] 焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に酸化物の露出表面部分を中間電解めっき層が覆うための核となる前記金属を付着させる工程において、容器に少なくとも前記酸化物より硬度の低い前記金属で被覆されたメディアと焼結電極層が形成された積層型セラミック素子とを投入し、攪拌することにより、メディア表面の前記金属を酸化物表面に付着させる、請求項7に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。
- [9] 焼結電極層の表面の一部に露出している酸化物の露出表面部分に前記金属を付着させる工程において、電解めっき装置に、中間電解めっき層を構成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属で被覆されたメディアと焼結電極層が形成された積層型セラミック素子を投入し、メディア表面の金属を溶解させて前記酸化物の露出表面部分に析出させることにより付着させる、請求項8に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。
- [10] 中間電解めっき層はNiめっき層である、請求項6～9のいずれか1項に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。
- [11] 酸化物の露出表面部分に付着される前記金属が、SnまたはSn合金である、請求項6～9のいずれか1項に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

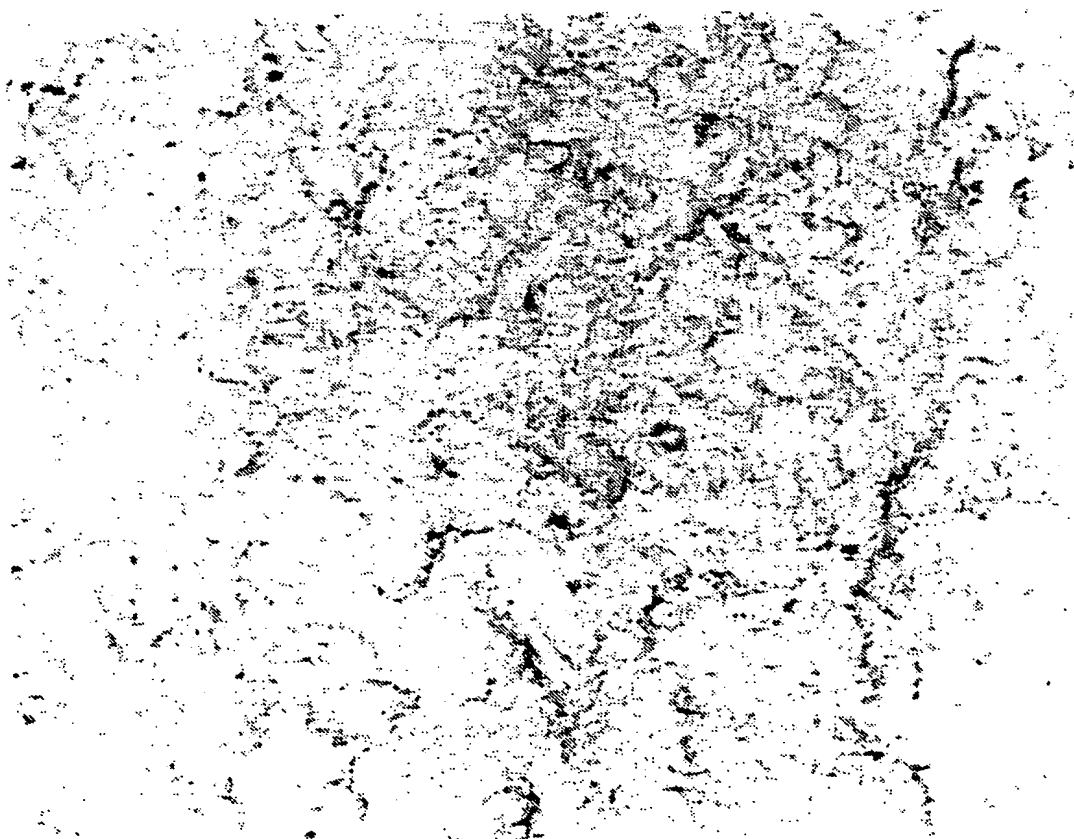
[図1]



[図2]



[図3]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**